

(1) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(2) Patentschrift  
(4) DE 3123460 C2

(7) Aktenzeichen: P 3123460.7-45  
(7) Anmeldetag: 12. 6. 81  
(5) Offenlegungstag: 4. 2. 82  
(5) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 6. 10. 83

(5) Int. Cl. 3:  
**C04B 21/06**

A 61 F 1/00  
B 01 D 39/00  
B 01 J 27/18

DE 3123460 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(3) Unionspriorität: (2) (3) (5)

13.06.80 JP P78918-80

(6) Patentinhaber:

Mitsubishi Mining & Cement Co. Ltd., Tokyo, JP

(7) Vertreter:

Strehl, P., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.;  
Schübel-Hopf, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw.,  
8000 München

(7) Erfinder:

Inukai, Takeo; Fukuda, Yoshiaki; Dno, Mikiya,  
Saitama, JP

(5) Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene  
Druckschriften nach § 44 PatG:

Chemie Ingenieur Technik, 1976, S. 327-333;

(5) Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat

BEST AVAILABLE COPY

X

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat, der gleichmäßig im gesamten Inneren des Körpers verteilte endlose feine Poren aufweist, gemäß dem man

eine Aufschämmung aus amorphem Calciumphosphat mit einem Atomverhältnis von Calcium zu Phosphor im Bereich von 1,30 bis 1,58 herstellt, einen porösen Körper aus einem organischen Material, der endlose und feine Porenkanäle aufweist, in die Aufschämmung eingeschüttet, den porösen Körper aus organischem Material auf eine Temperatur erhitzt, die ausreicht, um das organische Material unter Bildung von entweichenden gasförmigen Bestandteilen zu zersetzen und gleichzeitig das amorphe Calciumphosphat thermisch in tertiäres Calciumphosphat unter Bildung einer Netzstruktur aus tertiärem Calciumphosphat umzuwandeln, und die Netzstruktur aus tertiärem Calciumphosphat unter Bildung eines porösen Sinterkörpers sintert.

dadurch gekennzeichnet, daß man der Aufschämmung von amorphem Calciumphosphat in einen Schaumbildner setzt und die Aufschämmung vor oder nach dem Eintauchen des porösen Körpers aus organischem Material in die Aufschämmung verschäumt, um zu gewährleisten, daß die Aufschämmung an den Innenwänden der Porenkanäle anhaftet.

2. Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den porösen Körper aus organischem Material in einer Atmosphäre mit verminderter Druck hält, nachdem dieser poröse Körper in die Aufschämmung eingetaucht worden ist.

3. Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den porösen Körper aus dem organischen Material mit Etherdampf behandelt, nachdem dieser poröse Körper in die Aufschämmung eingetaucht worden ist.

4. Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den porösen Körper aus organischem Material mit Ultraschall behandelt, nachdem dieser poröse Körper in die Aufschämmung eingetaucht worden ist.

5. Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Zentrifugalkraft auf den porösen Körper aus organischem Material einwirken läßt, nachdem dieser poröse Körper in die Aufschämmung eingetaucht worden ist.

6. Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Druckkraft auf den porösen Körper zur Einwirkung bringt, nachdem dieser poröse Körper in die Aufschämmung eingetaucht worden ist.

7. Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Abmessung des Querschnitts in jeder Richtung jeder der Poren im Bereich von 0,03 bis 1,2 mm und die Porosität des porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat im Bereich von 40 bis 97 % liegt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines porösen Körpers aus Calciumphosphat, der gleichmäßig im gesamten Inneren des Körpers verteilte endlose feine Poren aufweist, gemäß dem Oberbegriff des Anspruches 1.

Poröse Körper aus Keramik, einschließlich poröse Körper aus Calciumphosphat, wurden bisher als Füllmaterialien, um in Defekte oder Hohlräume von Knochen eingefüllt zu werden, als Träger für Katalysatoren oder als Filtermaterialien angewendet. Derartige keramische Calciumphosphat-Werkstoffe, deren Oxidverhältnisse  $P_2O_5/CaD$  bei Werten von 1:1, 1:2, 1:3 und 1:4 liegen, sind beispielsweise aus dem Artikel »Neucrue Werkstoffe in der medizinischen Technik«, Chemie-Ing. Techn., 1975, Nr. 8, S. 330, bekannt.

Bei bekannten Verfahren zur Herstellung eines porösen Keramikkörpers wird ein organischer poröser Körper aus geschäumtem Polyurethan, der endlose Porenkanäle aufweist, in eine Aufschämmung aus einem Material für Keramik eingetaucht, um zu ermöglichen, daß die Aufschämmung an den Innenwänden der endlosen Porenkanäle anhaftet, und danach wird der organische poröse Körper erhitzt, um das den porösen Körper bildende organische Material zu zersetzen und gleichzeitig das anhaftende Ausgangsmaterial für die Keramik zu sintern, wobei ein poröser Sinterkörper aus Keramik erhalten wird. Bei diesem bekannten Verfahren wird jedoch ein bestimmter Anteil der Porenkanäle in dem organischen porösen Körper häufig durch die Aufschämmung des Materials für die Keramik verstopft. Sobald einmal ein Teil des Porenkanals verstopft ist, wird die Aufschämmung daran gehindert, tiefer in den Kanal hinter dem verstopften Teil einzudringen. Als Ergebnis einer ungleichmäßigen Verteilung der Aufschämmung in den Porenkanälen des organischen porösen Körpers ist es schwierig, einen porösen Sinterkörper aus Keramik herzustellen, der kontinuierlich Poren aufweist, die gleichmäßig in den gebildeten porösen Keramikkörper verteilt sind. Die Neigung zum Verstopfen wird in nachteiliger Weise erhöht, wenn die Porenkanäle des organischen porösen Körpers feiner werden. Im Extremfall kann die Aufschämmung aus keramischem Material praktisch nirgends an den Innenwänden der Porenkanäle anhaftet. Wegen dieses Problems des Verstopfens war es nicht möglich, mit Hilfe des bekannten Verfahrens einen porösen Keramikkörper herzustellen, der endlose Poren mit sehr kleinen Abmessungen hatte.

Um diese auf das Verstopfen der Poren zurückgehende Schwierigkeiten zu beseitigen, wurde vorgeschlagen, eine Zentrifugalkraft auf den organischen porösen Körper auszuüben, nachdem dieser in die Aufschämmung aus Keramikmaterial eingetaucht wurde, oder den organischen porösen Körper durch eine Walzenanordnung zu quetschen. Es war jedoch schwierig, durch Anwendung dieser Zentrifugal- oder



Quetschmethode die Aufschämmung aus keramischem Material lediglich in dem verstopften Bereich zu entfernen. Durch eine Behandlung mit Hilfe dieser Methoden werden beträchtliche Anteile der Aufschämmung von Keramikmaterial, die an den Innenwänden der Porenkanäle des organischen porösen Körpers haften, entfernt, was zu einer Verminderung der Festigkeit des erhaltenen porösen Keramikkörpers führt. Die Netzstruktur eines so hergestellten porösen Keramik-Sinterkörpers ist daher so schwach, daß sie bei der praktischen Anwendung wirkenden äußeren Kräften nicht widerstehen kann.

Mit dem Ziel, die Festigkeit des fertigen Produkts aus Keramikmaterial zu erhöhen, hat man versucht, zur Herstellung der Aufschämmung feinere Teilchen des Keramikmaterials zu verwenden.

Wenn jedoch die Viskosität der Aufschämmung durch Anwendung von Teilchen mit geringerer Größe erhöht wird, wird die Tendenz der Aufschämmung, die Poren zu verstopfen, im Gegenteil noch erhöht. Wenn andererseits Keramikteilchen mit größerer Korngröße verwendet werden, um die Dichte der Aufschämmung zu erniedrigen, so wird die Festigkeit des gebildeten porösen Keramikkörpers vermindert. Die Erhöhung der Festigkeit des porösen Körpers steht somit im Widerspruch zu der Verhinderung des Verstopfens in der Herstellungsstufe und diese gegensätzlichen Erfordernisse können nicht durch Variation der Korngröße des Keramikmaterials erfüllt werden.

Es wurde außerdem vorgeschlagen, die Innenwände der Porenkanäle des organischen porösen Körpers zu bearbeiten, so daß sie aufgerauht werden, um auf diese Weise ihre Adsorptionseigenschaften zum Festhalten der Aufschämmung aus Keramikmaterial zu verbessern. Dieser Vorschlag bringt den Nachteil mit sich, daß eine zusätzliche Bearbeitungsstufe notwendig ist. Trotzdem kann die Schwierigkeit des Verstopfens der feinen Kanäle des organischen porösen Körpers durch die Aufschämmung aus Keramikmaterial durch diesen Vorschlag nicht gelöst werden.

Wie vorstehend erwähnt wurde, kann bei keinem der bekannten Verfahren zur Herstellung eines porösen Keramikkörpers die Aufschämmung aus Keramikmaterial gleichmäßig an den Wänden von seinen Porenkanälen des organischen porösen Körpers haften, was auf das Problem des Verstopfens zurückzuführen ist. Gemäß jedem der bisher bekannten Verfahren ist es unmöglich, einen porösen Sinterkörper aus Keramik herzustellen, der ununterbrochene und seine Poren besitzt, die gleichmäßig innerhalb des gesamten porösen Körpers verteilt sind, und der darüber hinaus zufriedenstellende Festigkeit besitzt.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, bei der Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat, der ununterbrochene und seine Poren aufweist, zu ermöglichen, daß die Aufschämmung aus amorphem Calciumphosphat völlig in die Porenkanäle eindringt und an den Innenwänden auch der feineren Porenkanäle des organischen porösen Körpers haftet, ohne daß die Schwierigkeit des Verstopfens auftritt. Auf diese Weise soll ein poröser Sinterkörper aus Calciumphosphat gebildet werden, der endlose und seine Poren hat, die gleichmäßig innerhalb des gesamten porösen Körpers verteilt sind, und dessen Festigkeit hoch genug für alle praktischen Anwendungszwecke ist.

Die vorstehend erläuterte Aufgabe wird durch das erfundengemäße Verfahren gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat, der gleichmäßig im gesamten Inneren des Körpers verteilt endlose seine Poren aufweist, gemäß dem man

eine Aufschämmung aus amorphem Calciumphosphat mit einem Atomverhältnis von Calcium zu Phosphor im Bereich von 1,30 bis 1,58 herstellt, einen porösen Körper aus einem organischen Material, der endlose und seine Porenkanäle aufweist, in die Aufschämmung eintaucht, den porösen Körper aus organischem Material auf eine Temperatur erhitzt, die ausreicht, um das organische Material unter Bildung von entweichenden gasförmigen Bestandteilen zu zersetzen und gleichzeitig das amorphe Calciumphosphat thermisch in tertiäres Calciumphosphat unter Bildung einer Netzstruktur aus tertiärem Calciumphosphat umzuwandeln, und die Netzstruktur aus tertiärem Calciumphosphat unter Bildung eines porösen Sinterkörpers sintert, das

dadurch gekennzeichnet ist, daß man der Aufschämmung von amorphem Calciumphosphat einen Schaumbildner zusetzt und die Aufschämmung vor oder nach dem Eintauchen des porösen Körpers aus organischem Material in die Aufschämmung verschämt, um zu gewährleisten, daß die Aufschämmung an den Innenwänden der Porenkanäle anhaftet.

Bei dem erfundengemäßen Verfahren wird gegenüber den bisher bekannten Verfahren der außerordentlich Vorteil erreicht, daß sich die Poren des organischen Körpers vollständig mit einem feinen Schaum aus der Aufschämmung von amorphem Calciumphosphat füllen und daß darüber hinaus die gesamte Fläche der Innenwände der Poren gleichmäßig mit der Aufschämmung bedeckt wird. Auf diese Weise kann in der späteren Stufe des Erhitzens und Sinterns ein poröser Sinterkörper aus Calciumphosphat gebildet werden, der endlose und seine Poren in gleichförmiger Verteilung innerhalb der gesamten Struktur aufweist und daher bei der praktischen Anwendung ausreichende Porosität und darüber hinaus verbesserte Festigkeit besitzt.

Das erfundengemäße verwendete amorphe Calciumphosphat ergibt ein Röntgenbeugungsbild aus breiten und verschwommenen Bändern, das die Abwesenheit einer regelmäßigen Anordnung von Atomen zeigt bzw. zeigt, daß die Atome regelmäßig nur in eng begrenzten Bereichen regelmäßig angeordnet sind.

Eine solche Aufschämmung aus amorphem Calciumphosphat kann mit Hilfe des bekannten Naßsyntheseverfahrens hergestellt werden, bei dem eine Phosphatoxygen enthaltende Lösung zu einer Calciumionen enthaltenden Lösung oder einer Suspension einer Calciumverbindung zugesetzt wird, wobei das Molverhältnis der Calciumverbindung zu der Phosphorverbindung entsprechend einem Atomverhältnis Calcium zu Phosphor im Bereich von 1,30 bis 1,58 gehalten wird. Überschüssiges Wasser kann aus der so erhaltenen Lösung von Calciumphosphat durch Entwässerung oder durch Trocknung bei etwa 100°C und anschließende Zugabe eines geeigneten Dispersionsmediums entfernt werden, um die Aufschämmung aus amorphem Calciumphosphat herzustellen, die für das erfundengemäße Verfahren geeignet ist. Es ist wesentlich, daß das Atomverhältnis (Molverhältnis) von Calcium zu Phos-

X

phor in der Aufschämmung im Bereich von 1,30 bis 1,58 liegt. Wenn das Atomverhältnis von Calcium zu Phosphor weniger als 1,30 beträgt, bildet sich Brushit  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Wenn im Gegensatz dazu das Atomverhältnis von Calcium zu Phosphor mehr als 1,58 beträgt, wird der Gehalt an tertärem Calciumphosphat in dem Fertigprodukt auf weniger als 50% erniedrigt, so daß dieses unbrauchbar wird. Die Teilchen des amorphen Calciumphosphates, die in der mit Hilfe des vorstehend erwähnten Naßverfahrens hergestellten Aufschämmung enthalten sind, sind äußerst fein. Die Teilchengröße ist so fein, daß die durchschnittliche Korngröße etwa  $0,05\text{ }\mu\text{m}$  und die maximale Korngröße etwa  $0,5\text{ }\mu\text{m}$  betragen. Wenn die Teilchengröße kleiner wird, vergrößert sich die Oberfläche und das Kohäsionsvermögen der Aufschämmung wird stärker. Durch Verwendung einer Aufschämmung, die feinere Teilchen von amorphem Calciumphosphat enthält, wird die Festigkeit des porösen Körpers aus amorphem Calciumphosphat nach der Stufe der thermischen Zersetzung des organischen porösen Körpers und vor der Sinterungsstufe aufgrund der erhöhten Kohäsionskraft der Aufschämmung erhöht. Das Naßsyntheseverfahren wird bevorzugt, weil die Korngröße, Gestalt und Korngrößenverteilung der Teilchen des Calciumphosphats in einfacher Weise geregelt werden können und die Viskosität der Aufschämmung leicht verändert werden kann, so daß eine Aufschämmung erhalten wird, die verbesserte Adhäsionseigenschaften hat und welche Thixotropie zeigt.

Gemäß der Erfindung wird ein Schaumbildner (Schäumungsmittel) zu der vorstehend beschriebenen Aufschämmung aus amorphem Calciumphosphat zugesetzt und diese Aufschämmung wird vor oder nach dem Eintauchen des porösen Trägerkörpers aus organischem Material verschäumt. Das Verschäumen der Aufschämmung kann erfolgen, indem die Aufschämmung einfach gerührt wird oder indem der poröse Körper aus dem organischen Material komprimiert und danach expandiert wird, während er in die Aufschämmung eingetaucht wird. Die Zugabe eines Schaumbildners ist ein charakteristisches Merkmal der Erfindung. Durch die Zugabe des Schaumbildners wird in der Aufschämmung von Calciumphosphat ein sehr feiner Schaum gebildet. Da dieser sehr feine Schaum in die feinen Porenkanäle des organischen porösen Körpers eindringt, wird verhindert, daß die Kanäle sich mit dichter Aufschämmung anfüllen und dadurch verstopt werden. Die in die Porenkanäle des organischen porösen Körpers eindringenden feinen Schaumblasen vereinigen sich miteinander und einige brechen auf, wenn sie in Kontakt mit den Wänden der Porenkanäle kommen, so daß die geschäumte Aufschämmung an den Wänden haftet. Infolgedessen wird die Gesamtoberfläche der Kanäle durch die aneinander gelagerten Schaumblasen der Aufschämmung überzogen. Das Adhäsionsvermögen der Aufschämmung wird verbessert, wenn eines der nachstehend genannten oberflächenaktiven Mittel als Schaumbildner verwendet wird. Wenn die Größe des Schaums gering ist, wird die Eintauchstufe unter verminderter Druck durchgeführt, um den Schaum bis zu einem größeren Volumen zu expandieren, so daß die Ausbildung einer kontinuierlichen Aneinanderlagerung von Schaumblasen auf der gesamten Oberfläche der Innenwände der Kanäle erleichtert wird. Nach dem Eintauchen in die geschäumte Aufschämmung oder nach dem Aufschäumen der Aufschämmung anschließend an das Eintauchen des

organischen porösen Körpers in diese kann der poröse Körper aus organischem Material mit Hilfe eines Zentrifugalabscheiders behandelt oder durch eine Walzenanordnung geführt werden, um die Menge der an den Wänden der Porenkanäle haftenden Aufschämmung zu regeln. Selbst wenn jedoch erfahrungsgemäß eine solche Zentrifugal- oder Quetschbehandlung durchgeführt wird, wird der Schaum aus der Aufschämmung in Kanälen zurückgehalten, so daß eine übermäßige Entfernung der Aufschämmung, die sonst bei den bekannten Verfahren beobachtet wird, vermieden wird. Obwohl der aus der Aufschämmung gebildete Schaum unter Ausbildung eines kontinuierlichen Blasenfilms, der die Wände der Kanäle bedeckt, miteinander kombiniert wird und ein Teil des Schaums der mit der Oberfläche der Wände in Kontakt kommt, aufbricht, wobei er, wie vorstehend erwähnt, an den Wänden anhaftet, wird in dieser Stufe noch kein kontinuierlicher Film ausgebildet, der innig an den Wänden der Kanäle anhaftet. Der gesamte Schaum bricht in der nachstehenden Heizstufe auf, in der das Dispersionsmedium der Aufschämmung verdampft wird und amorphes Calciumphosphat an den Innenwänden der Porenkanäle anhaftet, so daß eine kontinuierliche Netzstruktur aus Calciumphosphat gebildet wird.

Das den porösen Trägerkörper bildende organische Material wird durch Erhitzen im allgemeinen bei etwa  $500^\circ\text{C}$  unter Ausbildung von Rauch zersetzt, wobei eine Netzstruktur aus amorphem Calciumphosphat zurückbleibt. Vor der Heizstufe kann der Schaum durch Behandlung mit Ätherdampf oder durch Behandlung mit Ultraschall zerbrochen werden.

Durch Erhitzen des amorphen Calciumphosphats auf eine Temperatur von mehr als  $800^\circ\text{C}$  tritt eine Umlagerung der Kristallstruktur ein, wobei das amorphe Calciumphosphat thermisch in tertäres Calciumphosphat umgelagert wird. Durch diese Umlagerung der Kristallstruktur wird die Sinterung weiter gefördert, so daß tertäres Calciumphosphat mit höherer Festigkeit erhalten wird. Außerdem wird erfahrungsgemäß ein poröses organisches Material mit endlosen Porenkanälen verwendet, so daß die Netzstruktur aus tertärem Calciumphosphat, die durch die Anwendung des organischen Materials ausgebildet wird, einen großen Oberflächenbereich aufweist. Der Wassergehalt wird daher ausreichend verdampft, wobei ein Sinterkörper aus tertärem Calciumphosphat mit hoher Festigkeit gebildet wird. Wenn auch der obere Grenzwert der Sinterungstemperatur nicht kritisch ist, vorausgesetzt, daß das Calciumphosphat nicht zersetzt oder geschmolzen wird, sollte vom wirtschaftlichen Standpunkt aus gesehen vorzugsweise die Sinterungstemperatur niedriger als  $1400^\circ\text{C}$  sein.

Zu Beispielen für bevorzugte organische poröse Körper mit endlosen und feinen Porenkanälen, die für die Zwecke der Erfindung verwendet werden können, gehören Polyurethan-Schaumstoffe und Schaumstoffe aus Vinylpolymeren. Es ist erwünscht, daß die Querschnittsabmessungen der Porenkanäle der organischen porösen Körper im Bereich von  $0,05$  bis  $1,5\text{ mm}$ , vorzugsweise von  $0,1$  bis  $0,7\text{ mm}$ , liegen. Wenn der Querschnitt in irgendinem Teil der Kanäle weniger als  $0,05\text{ mm}$  beträgt, so besteht in einem solchen Teil die Tendenz, daß er durch die Aufschämmung von Calciumphosphat verstopt wird.

Wenn im Gegenteil der Querschnitt in irgendeinem Teil der Kanäle  $1,5\text{ mm}$  überschreitet, wird die Festigkeit des entsprechenden Teils des fertigen



porösen Körpers aus Calciumphosphat auf einen unzufriedenstellenden Wert erniedrigt.

Zu Schaumbildnern, die der Aufschlämmlung aus amorphem Calciumphosphat zugesezt werden, gehören oberflächenaktive Mittel mit Schaumbildungseigenschaften. Die für die Zwecke der Erfindung geeigneten oberflächenaktiven Mittel umfassen anionische oberflächenaktive Mittel, kationische oberflächenaktive Mittel, nichtionische oberflächenaktive Mittel und in nichtwässrigen Dispersionsmedien wirksame oberflächenaktive Mittel.

Zu den anionischen oberflächenaktiven Mitteln gehören Seifen von Fettsäuren, wie Natriumlaurat, Natriummyristat und Natriuglycerat, Alkylsulfate, wie Natriundecylsulfat und Natriunhexadecylsulfat, und geradeketige Alkylbenzolsulfate.

Zu geeigneten kationischen oberflächenaktiven Mitteln gehören quaternäre Ammoniumsalze, wie Benzylidimethylalkylammoniumchlorid und Dodccyldimethylbenzylammoniumbromid, sowie Aminsalz bzw. Amide, wie Diäthylaminoäthyleoleylamid. Zu nichtionischen oberflächenaktiven Mitteln gehören Polyoxyäthylenalkyläther, wie Äthylenoxid-Additionsprodukte von Laurylalkohol, Stearylalkohol und Cetylalkohol, Polyoxyäthylen-sorbitan-monoalkylester, wie Sorbitan-monolaurat-polyglycoläther und Sorbitan-monooleat-polyglycoläther, sowie Zuckcrester. Zu in nicht wässrigen Dispersionsmedien aktiven oberflächenaktiven Mitteln gehören Fettsäure-dodecylammoniumverbindungen und Natriunt-diocylsulfosuccinat.

Der mit Hilfe des erfundengemäßen Verfahrens erhältliche Keramik-Sinterkörper ist ausreichend fest für praktische Anwendungszwecke und besitzt in dem gesamten porösen Körper gleichmäßig verteilte endlose und feine Poren, wobei die Querschnittsabmessungen in jeder Richtung jeder dieser Poren im Bereich von 0,03 bis 1,3 mm liegen und die Porosität des porösen Körpers im Bereich von 70 bis 97% liegt. Der mit Hilfe des erfundengemäßen Verfahrens erhaltene poröse Körper aus Calciumphosphat kann nicht nur als Filter und als Träger für Katalysatoren eingesetzt werden, sondern eignet sich auch für biologische Anwendungszwecke einschließlich zur Anwendung als Träger für Kulturmiedien zur Züchtung von Mikroorganismen oder lebenden Zellen oder als Implantationsmaterial zum Füllen von Defekten oder Hohlräumen in Knochen oder zur Substitution von entfernten Knochen.

Die Erfindung wird nachstehend ausführlicher unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele beschrieben.

#### Beispiel 1

Lösungen von Phosphorsäure wurden tropfenweise zu Suspensionen von Calciumhydroxid gegeben und der pH-Wert des Reaktionsgemisches wurde eingestellt, wobei Lösungen von amorphem Calciumphosphat hergestellt wurden, deren Atomverhältnis von Calcium zu Phosphor 1,30, 1,50 bzw. 1,58 betrug. Jede dieser Lösungen wurde entwassert und getrocknet, um pulverförmiges Calciumphosphat herzustellen, welches dann fein pulverisiert wurde. Jedes der erhaltenen Pulver wurde mit Wasser vermischt, um Calciumphosphataufschlämmungen A, B und C herzustellen. Gesondert davon wurden Calciumhydrogenphosphat und Calciumcarbonat in einem vorbestimmten Mengenverhältnis miteinander vermischt und das Gemisch wurde zwei Stunden unter Bildung von tertiärem Calciumphosphat bei 1300°C kalziniert. Das so erhaltene tertiäre Calciumphosphat wurde mit Wasser

vermischt und in eine Kugelmühle (pot mill) gegeben, wo es einen Tag lang pulverisiert wurde. Auf diese Weise wurde die Aufschlämmlung von tertiärem Calciumphosphat erhalten.

1 Gew.-Teil Polyoxyäthylen-sorbitan-monolaurat wurde zu Gew.-Teilen jeder der vorsiehd erhaltene Aufschlämmlung als Schaumbildner zugesezt. Ein Polyurethan-Schaumstoff mit endlosen Porenkanälen, deren durchschnittliche Querschnittsabmessung 0,5 mm betrug, wurde in jede der Aufschlämmlungen eingetaucht. Der Schwamm wurde in jeder Aufschlämmlung wiederholt zusammengepreßt und expandieren gelassen, um zu ermöglichen, daß die Aufschlämmlung in die Kanäle eindrang und dort geschäumt wurde. Jeder der mit der jeweiligen Aufschlämmlung getränkten Schaumstoffe wurde einen Tag lang bei 100°C getrocknet und danach zwei Stunden bei 1100°C gesintet, um durch das Erhitzen das Polyurethan zu zersetzen und gleichzeitig das Phosphat unter Bildung eines porösen Sinterkörpers zu sintern.

Aus den Aufschlämmlungen A, B und C erhaltenen porösen Sinterkörper hatten endlose Poren (durchschnittlicher Porenquerschnitt : 0,35 mm, Porosität : 90%) und enthielt nur wenige geschlossene Zellen.

Durch Aufnahme des Röntgenbeugungsbildes wurde gefunden, daß fast alle Teile der aus den Aufschlämmungen A und B erhaltenen porösen Netzstruktur aus tertiärem Calciumphosphat bestanden und daß mehr als 50% der aus Aufschlämmlung C gebildeten porösen

Netzstruktur aus tertiärem Calciumphosphat bestand. Jedoch die aus Aufschlämmlung D erhaltene poröse Netzstruktur wurde durch das Sintern nicht geschmolzen, wenn sie auch ein ähnliches Aussehen hatte wie die Netzstruktur, die aus den Aufschlämmungen A, B und C erhalten wurden. Die aus Aufschlämmlung D erhaltene poröse Netzstruktur hatte unzufriedenstellende Festigkeit für praktische Anwendungszwecke und zerbrach beim Anfassen mit den Fingern.

#### Beispiel 2

Eine Lösung von Calciumnitrat wurde mit wässrigem Ammoniak vermischt, um ihren pH-Wert auf 9 einzustellen, wonach Ammoniumphosphat zugesezt wurde, bis das Atomverhältnis von Calcium zu Phosphor einen Wert von 1,50 erreichte. Das Gemisch wurde entwassert und ausreichend mit Wasser gewaschen, wobei pulverförmiges amorphes Calciumphosphat erhalten wurde, welches dann mit Wasser vermischt wurde, um Aufschlämmlung A zu bilden. Zu 100 Gew.-Teilen dieser Aufschlämmlung A wurde 0,5 Gew.-Teil des gleichen Schaumbildners wie in Beispiel 1 zugesezt, um Aufschlämmlung B auszubilden.

Ein Schaumstoff aus einem Polyvinyl-Polymeren mit endlosen Porenkanälen, deren durchschnittlicher Querschnitt 0,1 mm betrug, wurde in jede der Aufschlämmlungen A und B eingetaucht. Die Schaumstoffe wurden in jeder Aufschlämmlung wiederholt zusammengepreßt und dann expandieren gelassen, um zu ermöglichen, daß die Aufschlämmlung in die Kanäle eindrang. Durch die wiederholten Kompressions- und Expansions-Vorgänge wurde die Aufschlämmlung B in den Kanälen des porösen Körpers aus dem Polyvinyl-Polymeren aufgeschäumt.

Nach der eintägigen Trocknung bei 100°C wurde jeder der mit den Aufschlämmlungen A und B getränkten Schaumstoffe (Schwämme) bei 1200°C eine Stunde lang gesintet, um das organische Material zu zersetzen und gleichzeitig die Teilchen von Calcium-

X

31 23 460

9

phosphat zu sintern. Die Poren des aus Aufschlämmung A erhaltenen Sinterkörpers waren aufgrund des Versiegens durch die Aufschlämmung unterbrochen. Im Gegensatz dazu waren die Poren des aus Aufschlämmung B erhaltenen Sinterkörpers innerhalb des gesamten porösen Körpers kontinuierlich und dieser Körper bestand praktisch in sämtlichen Bereichen aus tertiärem Calciumphosphat.

Beispiel 3

Eine 0,5%ige wäßrigen Lösung von Saponin wurde auf jeden von mehreren Polyurethan-Schaumstoffen mit endlosen Porenkanälen aufgestrichen, wobei Polyurethan-Schaumstoffe (bzw. Schwämme) verwendet wurden, deren Porenquerschnitte 3,0, 1,5 bzw. 0,4 mm betragen. Außerdem wurde die gleiche Verfahrensweise unter Verwendung von Schaumstoffen aus Polyvinyl-Polymeren mit kontinuierlichen Porenkanälen wiederholt, deren Porenquerschnitte 0,5 bzw. 0,04 mm betragen. Nach dem wiederholten Komprimieren und anschließenden Expandieren der Schaumstoffe, um die Innenwände der Porenkanäle durch den aggregierten Schaum zu bedecken, wurde jeder Schaumstoff mit Hilfe einer Walzenanordnung gequetscht, um überschüssige Saponin-Lösung zu entfernen. Dann wurden diese Schaumstoffe in die in dem vorhergehenden Beispiel 2 hergestellten Aufschlämmungen eingetaucht und mit der Aufschlämmung getränkt, anschließend durch eine Walzenanordnung geföhrt, um die überschüssige Aufschlämmung zu entfernen, wobei Schaumstoffe aus Polyurethan und dem Polyvinyl-Polymeren erhalten wurden, in denen die Wände der Porenkanäle mit der Aufschlämmung imprägniert waren. Diese Schaumstoffe wurden eine Stunde auf 1300°C erhitzt,

10

um das organische Material zu entfernen und gleichzeitig das anorganische Material zu sintern.

Der unter Verwendung des Schaumstoffes aus Vinylpolymerem erhaltenen poröse Sinterkörper hatte 5 kontinuierliche Porenkanäle, deren Querschnitt 0,04 mm betrug und schloß unterbrochene Bereiche ein, die den Teilen der Kanäle des organischen Schaumstoffmaterials entsprachen, die wegen der Feinheit der Kanäle nicht mit der Aufschlämmung imprägniert 10 worden sind. Dieser poröse Sinterkörper eignete sich jedoch für einige praktische Anwendungszwecke und zeigte einen durchschnittlichen Querschnitt der Poren von 0,03 mm und eine Porosität von 45%.

Der poröse Sinterkörper, der unter Verwendung des Polyurethan-Schaumstoffes mit kontinuierlichen Porenkanälen, deren Querschnitt 3,0 mm betrug, erhalten wurde, besaß kontinuierliche bzw. endlose Poren mit einem durchschnittlichen Querschnitt von 2,19 mm und hatte eine Porosität von 98%. Die Netzstruktur dieses 15 porösen Körpers war schwächer als die mit anderen Proben erhaltenen, wurde jedoch als geeignet für einige Anwendungszwecke angesehen.

Die porösen Sinterkörper, die unter Verwendung der Schaumstoffe aus Polyurethan mit Porenquerschnitten 20 von 1,5 mm bzw. 0,4 mm erhalten wurden und die porösen Sinterkörper, die unter Verwendung des Schaumstoffes aus dem Polyvinyl-Polymeren mit einem Porenquerschnitt von 0,05 mm erhalten wurden, besaßen kontinuierliche bzw. endlose Poren mit durchschnittlichen Porenquerschnitten von 1,01 mm, 0,3 mm 25 bzw. 0,04 mm und hatten Porositäten von 95%, 90% bzw. 51%. Die zuletzt beschriebenen drei porösen Sinterkörper zeigten ausreichende Festigkeit für jeden praktischen Anwendungszweck.

X

(1) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

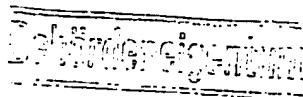
Offenlegungsschrift  
DE 3123460 A1

(3) Int. Cl. 3:  
C04B 21/06

A 61 F 1/00  
A 61 K 33/42  
B 01 J 27/18  
C 12 N 1/00  
B 01 D 39/20

P 31 23 460.7-45  
12. 6. 81  
4. 2. 82

(21) Aktenzeichen:  
(22) Anmeldetag:  
(23) Offenlegungstag:



(30) Unionspriorität: (22) (33) (31)  
13.06.80 JP P78918-80

(72) Erfinder:  
Inukai, Takao; Fukuda, Yoshiaki; Ono, Mikiya, Saitama, JP

(71) Anmelder:  
Mitsubishi Mining & Cement Co. Ltd., Tokyo, JP

(74) Vertreter:  
von Füner, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Strehl, P., Dipl.-Ing.  
Dipl.-Wirtsch.-Ing.; Schübel-Hopf, U., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat.; Ebblinghaus, D., Dipl.-Ing.; Finck, K., Dipl.-Ing.  
Dr.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat

Ein Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat, der endlose und feine Poren in gleichförmiger Verteilung innerhalb des gesamten porösen Körpers aufweist, wird zur Verfügung gestellt. Dieses Verfahren umfaßt folgende Stufen: Herstellung einer Aufschlämung aus amorphem Calciumphosphat mit einem Atomverhältnis von Calcium zu Phosphor im Bereich von 1,30 bis 1,58, Zugabe eines Schaumbildners zu dieser Aufschlämung, Eintauchen eines porösen Körpers aus organischem Material, der endlose und feine Porenkanäle besitzt, in diese Aufschlämung, bevor die Aufschlämung aufgeschäumt wird oder nachdem die Aufschlämung aufgeschäumt wurde, um zu ermöglichen, daß die Aufschlämung an den Innenwänden der Porenkanäle anhaftet, Erhitzen des porösen Körpers aus organischem Material auf eine Temperatur die hoch genug ist, um das organische Material unter Bildung von gasförmigen Bestandteilen zu zersetzen und gleichzeitig das amorphe Calciumphosphat thermisch in tertiäres Calciumphosphat unter Ausbildung einer Netzstruktur aus tertiärem Calciumphosphat umzuwandeln, und Sinterung der Netzstruktur aus tertiärem Calciumphosphat zur Bildung des porösen Sinterkörpers.

(31 23 460 - 04.02.1982)

DE 3123460 A1

DE 3123460 A1

X

3123460

PATENTANWÄLTE  
SCHIFF v. FÜNER STREHL SCHÜBEL-HOPF EBBINGHAUS FINCK

MARIAHILFPLATZ 2 & 3, MÜNCHEN 80  
POSTADRESSE: POSTFACH 850160, D-8000 MÜNCHEN 85

AIR & PROFESSIONAL REPRESENTATIVES  
BEFORE THE GERMAN PATENT OFFICE

KARL LUDWIG SCHIFF (1904 - 1978)  
DIP. CHEM. DR. ALEXANDER V. FÜNER  
DIP. ING. PETER STREHL  
DIPLO. CHEM. DR. IIRISULA SCHÜBEL-HOPF  
DIPLO. ING. DIETER EBBINGHAUS  
DR. ING. DIETER FINCK

TELEFON (089) 48 00 54  
TELEX 6-25 685 AURO D  
TELEGRAMME AUROMARCPAT MÜNCHEN

MITSUBISHI MINING &  
CEMENT CO., LTD.

DEA-13 574

12. Juni 1981

Verfahren zur Herstellung eines porösen  
Sinterkörpers aus Calciumphosphat

PATENTANSPRÜCHE

=====

1. Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat, der gleichförmig im gesamten Inneren des Körpers verteilte endlose feine Poren aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß man
  - a) eine Aufschlammung aus amorphem Calciumphosphat mit einem Molverhältnis von Calcium zu Phosphor im Bereich von 1,30 bis 1,58 herstellt,
  - b) der Aufschlammung einen Schaumbildner zusetzt,
  - c) einen porösen Körper aus einem organischen Material, der endlose und feine Porenkanäle aufweist, in die Aufschlammung eintaucht, bevor die Aufschlammung verschäumt wird oder nachdem

130065/0941

X

die Aufschlämung verschäumt wurde, um zu gewährleisten, daß die Aufschlämung an den Innenwänden der Porenkanäle anhaftet,

d) den porösen Körper aus organischem Material auf eine Temperatur erhitzt, die ausreicht, um das organische Material unter Bildung von entweichenden gasförmigen Bestandteilen zu zersetzen und gleichzeitig das amorphe Calciumphosphat thermisch in tertiäres Calciumphosphat unter Bildung einer Netzstruktur aus tertiärem Calciumphosphat umzuwandeln, und

e) die Netzstruktur aus tertiärem Calciumphosphat unter Bildung eines porösen Sinterkörpers sintert.

2. Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man anschließend an die Eintauchstufe c), in welcher das Anhaften der Aufschlämung aus amorphem Calciumphosphat an den Innenwänden der Porenkanäle bewirkt wird, in einer weiteren Verfahrensstufe den porösen Körper aus organischem Material in einer Atmosphäre mit verminderter Druck hält.

3. Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man anschließend an die Eintauchstufe c), in der das Anhaften der Aufschlämung aus amorphem Calcium-



phosphat an den Innenwänden der Porenkanäle bewirkt wird, in einer weiteren Verfahrensstufe den porösen Körper aus dem organischen Material mit Ätherdampf behandelt.

4. Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man anschließend an die Eintauchstufe c), in der das Anhaften der Aufschlämmung aus amorphem Calciumphosphat an den Innenwänden der Porenkanäle bewirkt wird, in einer weiteren Verfahrensstufe den porösen Körper aus organischem Material mit Ultraschall behandelt.
5. Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man anschließend an die Eintauchstufe c), in der das Anhaften der Aufschlämmung aus amorphem Calciumphosphat an den Innenwänden der Porenkanäle bewirkt wird, in einer weiteren Verfahrensstufe eine Zentrifugalkraft auf den porösen Körper aus organischem Material einwirken läßt.
6. Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man anschließend an die Eintauchstufe c), in der das Anhaften der Aufschlämmung aus amorphem Calciumphosphat an den Innenwänden



der Porenkanäle bewirkt wird, in einer weiteren Verfahrensstufe eine Druckkraft auf den porösen Körper zur Einwirkung bringt.

7. Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Abmessung des Querschnitts in jeder Richtung jeder der Poren im Bereich von 0,03 bis 1,2 mm und die Porosität des porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat im Bereich von 40 bis 97 % liegt.



## BESCHREIBUNG

=====

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines porösen Körpers aus Calciumphosphat und speziell ein Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat, der endlose und feine Poren in gleichförmiger Verteilung in dem gesamten Körper aufweist.

Poröse Körper aus Keramik, einschließlich poröse Körper aus Calciumphosphat, wurden bisher als Füllmaterialien, um in Defekte oder Hohlräume von Knochen eingefüllt zu werden, als Träger für Katalysatoren oder als Filtermaterialien angewendet.

Bei den bekannten Verfahren zur Herstellung eines porösen Keramikkörpers wird ein organischer poröser Körper aus geschäumtem Polyurethan, der endlose Porenkanäle aufweist, in eine Aufschlämmung aus einem Material für Keramik eingetaucht, um zu ermöglichen, daß die Aufschlämmung an den Innenwänden der endlosen Porenkanäle anhaftet, und danach wird der organische poröse Körper erhitzt, um das den porösen Körper bildende organische Material zu zersetzen und gleichzeitig das anhaftende Ausgangsmaterial für die Keramik zu sintern, wobei ein poröser Sinterkörper aus Keramik erhalten wird. Bei diesem bekannten Verfahren wird jedoch ein bestimmter Anteil der Porenkanäle in dem organischen porösen Körper häufig durch die Aufschlämmung des Materials für die Keramik verstopft. Sobald einmal ein Teil des Porenkanals verstopft ist, wird die Aufschlämmung daran gehindert, tiefer in den Kanal hinter dem verstopften Teil einzudringen. Als Ergebnis einer ungleichmäßigen Verteilung der Aufschlämmung in den Porenkanälen des organischen porösen Körpers ist es schwierig, einen porösen Sinterkörper aus Keramik herzustellen, der kontinuierliche Poren aufweist, die gleichmäßig in dem gebilde-

130065/0941

ten porösen Keramikkörper verteilt sind. Die Neigung zum Verstopfen wird in nachteiliger Weise erhöht, wenn die Porenkanäle des organischen porösen Körpers feiner werden. Im Extremfall kann die Aufschlämmung aus keramischem Material praktisch nirgends an den Innenwänden der Porenkanäle anhaften. Wegen dieses Problems des Verstopfens war es nicht möglich, mit Hilfe des bekannten Verfahrens einen porösen Keramikkörper herzustellen, der endlose Poren mit sehr kleinen Abmessungen hatte.

Um diese auf das Verstopfen der Poren zurückgehende Schwierigkeiten zu beseitigen, wurde vorgeschlagen, eine Zentrifugalkraft auf den organischen porösen Körper auszuüben, nachdem dieser in die Aufschlämmung aus Keramikmaterial eingetaucht wurde, oder den organischen porösen Körper durch eine Walzenanordnung zu quetschen. Es war jedoch schwierig, durch Anwendung dieser Zentrifugal- oder Quetschmethode die Aufschlämmung aus keramischem Material lediglich in dem verstopften Bereich zu entfernen. Durch eine Behandlung mit Hilfe dieser Methoden werden beträchtliche Anteile der Aufschlämmung von Keramikmaterial, die an den Innenwänden der Porenkanäle des organischen porösen Körpers haften, entfernt, was zu einer Verminderung der Festigkeit des erhaltenen porösen Keramikkörpers führt. Die Netzstruktur eines so hergestellten porösen Keramik-Sinterkörpers ist daher so schwach, daß sie den bei der praktischen Anwendung wirkenden äußeren Kräften nicht widerstehen kann..

Mit dem Ziel, die Festigkeit des fertigen Produkts aus Keramikmaterial zu erhöhen, hat man versucht, zur Herstellung der Aufschlämmung feinere Teilchen des Keramikmaterials zu verwenden.

Wenn jedoch die Viskosität der Aufschlämmung durch Anwendung von Teilchen mit geringerer Größe erhöht wird, wird die Tendenz der Aufschlämmung, die Poren zu verstopfen, im Ge-



genteil noch erhöht. Wenn andererseits Keramikteilchen mit größerer Korngröße verwendet werden, um die Dichte der Aufschlämmung zu erniedrigen, so wird die Festigkeit des gebildeten porösen Keramikkörpers vermindert. Die Erhöhung der Festigkeit des porösen Körpers steht somit im Widerspruch zu der Verhinderung des Verstopfens in der Herstellungsstufe und diese gegensätzlichen Erfordernisse können nicht durch Variation der Korngröße des Keramikmaterials erfüllt werden.

Es wurde außerdem vorgeschlagen, die Innenwände der Porenkanäle des organischen porösen Körpers zu bearbeiten, so daß sie aufgerauht werden, um auf diese Weise ihre Adsorptionseigenschaften zum Festhalten der Aufschlämmung aus Keramikmaterial zu verbessern. Dieser Vorschlag bringt den Nachteil mit sich, daß eine zusätzliche Bearbeitungsstufe notwendig ist. Trotzdem kann die Schwierigkeit des Verstopfens der feinen Kanäle des organischen porösen Körpers durch die Aufschlämmung aus Keramikmaterial durch diesen Vorschlag nicht gelöst werden.

Wie vorstehend erwähnt wurde, kann bei keinem der bekannten Verfahren zur Herstellung eines porösen Keramikkörpers die Aufschlämmung aus Keramikmaterial gleichförmig an den Wänden von feinen Porenkanälen des organischen porösen Körpers haften, was auf das Problem des Verstopfens zurückzuführen ist. Gemäß jedem der bisher bekannten Verfahren ist es unmöglich, einen porösen Sinterkörper aus Keramik herzustellen, der ununterbrochene und feine Poren besitzt, die gleichmäßig innerhalb des gesamten porösen Körpers verteilt sind, und der darüber hinaus zufriedenstellende Festigkeit besitzt.



Der Erfindung liegt somit die vorherrschende Aufgabe zugrunde, bei der Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat, der ununterbrochene und feine Poren aufweist, zu ermöglichen, daß die Aufschlämmung aus amorphem Calciumphosphat an den Innenwänden auch der feineren Porenkanäle des organischen porösen Körpers anhaftet, ohne daß die Schwierigkeit des Verstopfens auftritt.

Es ist ferner Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat anzugeben, der endlose und feine Poren hat, die gleichmäßig innerhalb des gesamten porösen Körpers verteilt sind.

Gemäß der Erfindung soll ein Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat geschaffen werden, dessen Festigkeit hoch genug für alle praktischen Anwendungszwecke ist.

Die vorstehenden und andere Aufgaben der Erfindung sowie die erfindungsgemäße Lösung dieser Aufgaben sind aus der nachstehenden Beschreibung ersichtlich.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat, der gleichmäßig im gesamten Inneren des porösen Körpers verteilte endlose und feine Poren aufweist, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Aufschlämmung aus amorphem Calciumphosphat mit einem Molverhältnis (Atomverhältnis) von Calcium zu Phosphor im Bereich von 1,30 bis 1,58 aufweist, dieser Aufschlämmung einen Schaumbildner zusetzt, einen porösen Körper aus einem organischen Material, der endlose feine Porenkanäle besitzt, in diese Aufschlämmung eintaucht, bevor diese Aufschlämmung verschäumt oder nachdem diese Aufschlämmung verschäumt wurde, um zu ermöglichen, daß die Aufschlämmung an den Innenwänden der Porenkanäle anhaftet, den porösen Körper aus organischem Material auf eine Temperatur erhitzt, die so hoch ist, daß das organische Material unter Bildung gasförmiger (bzw. rauchartiger)



Bestandteile, die entweichen, zersetzt wird und gleichzeitig das amorphe Calciumphosphat thermisch in tertiäres Calciumphosphat unter Ausbildung einer Netzstruktur aus tertiärem Calciumphosphat umgewandelt wird, und die Netzstruktur unter Ausbildung des porösen Sinterkörpers sintert.

Das erfindungsgemäß verwendete amorphe Calciumphosphat ergibt ein Röntgenbeugungsbild aus breiten und verschwommenen Banden, das die Abwesenheit einer regelmäßigen Anordnung von Atomen zeigt bzw. zeigt, daß die Atome regelmäßig nur in eng begrenzten Bereichen regelmäßig angeordnet sind.

Eine solche Aufschlammung aus amorphem Calciumphosphat kann mit Hilfe des bekannten Naßsyntheseverfahrens hergestellt werden, bei dem eine Phosphationen enthaltende Lösung zu einer Calciumionen enthaltenden Lösung oder einer Suspension einer Calciumverbindung zugefügt wird, wobei das Molverhältnis der Calciumverbindung zu der Phosphorverbindung entsprechend einem Atomverhältnis Calcium zu Phosphor im Bereich von 1,30 bis 1,58 gehalten wird. Überschüssiges Wasser kann aus der so erhaltenen Lösung von Calciumphosphat durch Entwässerung oder durch Trocknung bei etwa 100°C und anschließende Zugabe eines geeigneten Dispersionsmediums entfernt werden, um die Aufschlammung aus amorphem Calciumphosphat herzustellen, die für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet ist. Es ist wesentlich, daß das Atomverhältnis (Molverhältnis) von Calcium zu Phosphor in der Aufschlammung im Bereich von 1,30 bis 1,58 liegt. Wenn das Atomverhältnis von Calcium zu Phosphor weniger als 1,30 beträgt, bildet sich Brushit  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Wenn im Gegensatz dazu das Atomverhältnis von Calcium zu Phosphor mehr als 1,58 beträgt, wird der Gehalt an tertiärem Calciumphosphat in dem Fertigprodukt auf weniger als 50% erniedrigt, so daß dieses unbrauchbar wird. Die Teilchen des amorphen Calciumphosphats, die in der mit Hilfe des vorstehend erwähnten Naßverfahrens hergestellten Aufschlamm-

130065/0941

X

mung enthalten sind, sind äußerst fein. Die Teilchengröße ist so fein, daß die durchschnittliche Korngröße etwa  $0,05 \mu\text{m}$  und die maximale Korngröße etwa  $0,5 \mu\text{m}$  betragen. Wenn die Teilchengröße kleiner wird, vergrößert sich die Oberfläche und das Kohäsionsvermögen der Aufschlämmung wird stärker. Durch Verwendung einer Aufschlämmung, die feinere Teilchen von amorphem Calciumphosphat enthält, wird die Festigkeit des porösen Körpers aus amorphem Calciumphosphat nach der Stufe der thermischen Zersetzung des organischen porösen Körpers und vor der Sinterungsstufe aufgrund der erhöhten Kohäsionskraft der Aufschlämmung erhöht. Das Naßsynthese-Verfahren wird bevorzugt, weil die Korngröße, Gestalt und Korngrößenverteilung der Teilchen des Calciumphosphats in einfacher Weise geregelt werden können und die Viskosität der Aufschlämmung leicht verändert werden kann, so daß eine Aufschlämmung erhalten wird, die verbesserte Adhäsionseigenschaften hat und welche Thixotropie zeigt.

Gemäß einem wichtigen Gesichtspunkt der Erfindung wird ein Schaumbildner (Schäumungsmittel) zu der vorstehend beschriebenen Aufschlämmung aus amorphem Calciumphosphat zugesetzt und der poröse Trägerkörper aus organischem Material wird vor oder nach dem Aufschäumen der Aufschlämmung in diese Aufschlämmung eingetaucht. Die Aufschlämmung kann geschäumt werden, indem die Aufschlämmung einfach gerührt wird oder indem der poröse Körper aus dem organischen Material komprimiert und danach expandiert wird, während er in die Aufschlämmung eingetaucht wird. Die Zugabe eines Schaumbildners ist ein wichtiges charakteristisches Merkmal der Erfindung. Durch die Zugabe des Schaumbildners wird in der Aufschlämmung von Calciumphosphat ein sehr feiner Schaum gebildet. Da dieser sehr feine Schaum in die feinen Porenkanäle des organischen porösen Körpers eindringt, wird verhindert, daß die Kanäle sich mit dichter Aufschlämmung anfüllen und dadurch verstopft werden. Die in die Porenkanäle des organischen porösen Körpers eindringenden feinen



Schaumblasen vereinigen sich miteinander und einige brechen auf, wenn sie in Kontakt mit den Wänden der Porenkanäle kommen, so daß die geschäumte Aufschlämmung an den Wänden haftet. Infolgedessen wird die Gesamtoberfläche der Kanäle durch die aneinander gelagerten Schaumblasen der Aufschlämmung überzogen. Das Adhäsionsvermögen der Aufschlämmung wird verbessert, wenn eines der nachstehend genannten oberflächenaktiven Mittel als Schaumbildner verwendet wird. Wenn die Größe des Schaums gering ist, wird die Eintauchstufe unter verminderter Druck durchgeführt, um den Schaum bis zu einem größeren Volumen zu expandieren, so daß die Ausbildung einer kontinuierlichen Aneinanderlagerung von Schaumblasen auf der gesamten Oberfläche der Innenwände der Kanäle erleichtert wird.

Nach dem Eintauchen in die geschäumte Aufschlämmung oder nach dem Aufschäumen der Aufschlämmung anschließend an das Eintauchen des organischen porösen Körpers in diese kann der poröse Körper aus organischem Material mit Hilfe eines Zentrifugalabscheiders behandelt oder durch eine Walzenanordnung geführt werden, um die Menge der an den Wänden der Porenkanäle haftenden Aufschlämmung zu regeln. Selbst wenn jedoch erfindungsgemäß eine solche Zentrifugal- oder Quetschbehandlung durchgeführt wird, wird der Schaum aus der Aufschlämmung in Kanälen zurückgehalten, so daß eine übermäßige Entfernung der Aufschlämmung, die sonst bei den bekannten Verfahren beobachtet wird, vermieden wird.

Obwohl der aus der Aufschlämmung gebildete Schaum unter Ausbildung eines kontinuierlichen Blasenfilms, der die Wände der Kanäle bedeckt, miteinander kombiniert wird und ein Teil des Schaums der mit der Oberfläche der Wände in Kontakt kommt, aufbricht, wobei er, wie vorstehend erwähnt, an den Wänden anhaftet, wird in dieser Stufe noch kein kontinuierlicher Film ausgebildet, der innig an den Wänden der Kanäle anhaftet. Der gesamte Schaum bricht in der nachstehenden Heizstufe auf, in der das Dispersionsmedium der



Aufschlammung verdampft wird und amorphes Calciumphosphat an den Innenwänden der Porenkanäle anhaftet, so daß eine kontinuierliche Netzstruktur aus Calciumphosphat gebildet wird.

Das den porösen Trägerkörper bildende organische Material wird durch Erhitzen im allgemeinen bei etwa 500°C unter Ausbildung von Rauch zersetzt, wobei eine Netzstruktur aus amorphem Calciumphosphat zurückbleibt. Vor der Heizstufe kann der Schaum durch Behandlung mit Ätherdampf oder durch Behandlung mit Ultraschall zerbrochen werden.

Durch Erhitzen des amorphen Calciumphosphats auf eine Temperatur von mehr als 800°C tritt eine Umlagerung der Kristallstruktur ein, wobei das amorphe Calciumphosphat thermisch in tertiäres Calciumphosphat umgelagert wird. Durch diese Umlagerung der Kristallstruktur wird die Sinterung weiter gefördert, so daß tertiäres Calciumphosphat mit höherer Festigkeit erhalten wird. Außerdem wird erfindungsgemäß ein poröses organisches Material mit endlosen Porenkanälen verwendet, so daß die Netzstruktur aus tertiärem Calciumphosphat, die durch die Anwendung des organischen Materials ausgebildet wird, einen großen Oberflächenbereich aufweist. Der Wasseranteil wird daher ausreichend verdampft, wobei ein Sinterkörper aus tertiärem Calciumphosphat mit hoher Festigkeit gebildet wird. Wenn auch der obere Grenzwert der Sinterungstemperatur nicht kritisch ist, vorausgesetzt, daß das Calciumphosphat nicht zersetzt oder geschmolzen wird, sollte vom wirtschaftlichen Standpunkt aus gesehen vorzugsweise die Sinterungstemperatur niedriger als 1400°C sein.

Zu Beispielen für bevorzugte organische poröse Körper mit endlosen und feinen Porenkanälen, die für die Zwecke der Erfindung verwendet werden können, gehören Polyurethan-Schaumstoffe und Schaumstoffe aus Vinylpolymeren. Es ist



erwünscht, daß die Querschnittsabmessungen der Porenkanäle der organischen porösen Körper im Bereich von 0,05 bis 1,5 mm, vorzugsweise von 0,1 bis 0,7 mm, liegen.

Wenn der Querschnitt in irgendeinem Teil der Kanäle weniger als 0,05 mm beträgt, so besteht in einem solchen Teil die Tendenz, daß er durch die Aufschlämmung von Calciumphosphat verstopft wird.

Wenn im Gegenteil der Querschnitt in irgendeinem Teil der Kanäle 1,5 mm überschreitet, wird die Festigkeit des entsprechenden Teils des fertigen porösen Körpers aus Calciumphosphat auf einen unzufriedenstellenden Wert erniedrigt.

Zu Schaumbildnern, die der Aufschlämmung aus amorphen Calciumphosphat zugesetzt werden, gehören oberflächenaktive Mittel mit Schaumbildungseigenschaften. Die für die Zwecke der Erfindung geeigneten oberflächenaktiven Mittel umfassen anionische oberflächenaktive Mittel, kationische oberflächenaktive Mittel, nichtionische oberflächenaktive Mittel und in nicht-wässrigen Dispersionsmedien wirksame oberflächenaktive Mittel.

Zu den anionischen oberflächenaktiven Mitteln gehören Seifen von Fettsäuren, wie Natriumlaurat, Natriummyristat und Natriumoleat, Alkylsulfate, wie Natriumdecylsulfat und Natriumhexadecylsulfat, und geradeketige Alkylbenzolsulfate.

Zu geeigneten kationischen oberflächenaktiven Mitteln gehören quaternäre Ammoniumsalze, wie Benzylidimethylalkylammoniumchlorid und Dodecyldimethylbenzylammoniumbromid, sowie Aminsalze bzw. Amide, wie Diäthylaminoäthyloleylamid. Zu nichtionischen oberflächenaktiven Mitteln gehören Polyoxyäthylenalkyläther, wie Äthylenoxid-Additionsprodukte von Laurylalkohol, Stearylalkohol und Cetylalkohol, Polyoxyäthylen-sorbitan-monoalkylester, wie Sorbitan-monolaurat-polyglycoläther und Sorbitan-



monooleat-polyglycoläther, sowie Zuckerester.  
Zu in nicht wässrigen Dispersionsmedien aktiven oberflächenaktiven Mitteln gehören Fettsäure-dodecylammoniumverbindungen und Natrium-diocetylulfosuccinat.

Der mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens erhältliche Keramik-Sinterkörper ist ausreichend fest für praktische Anwendungszwecke und besitzt in dem gesamten porösen Körper gleichmäßig verteilte endlose und feine Poren, wobei die Querschnittsabmessungen in jeder Richtung jeder dieser Poren im Bereich von 0,03 bis 1,3 mm liegen und die Porosität des porösen Körpers im Bereich von 70 bis 97 % liegt. Der mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltene poröse Körper aus Calciumphosphat kann nicht nur als Filter und als Träger für Katalysatoren eingesetzt werden, sondern eignet sich auch für biologische Anwendungszwecke einschließlich zur Anwendung als Träger für Kulturmedien zur Züchtung von Mikroorganismen oder lebenden Zellen oder als Implantationsmaterial zum Füllen von Defekten oder Hohlräumen in Knochen oder zur Substitution von entfernten Knochen.

Die Erfindung wird nachstehend ausführlicher unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele beschrieben.

#### Beispiel 1

Lösungen von Phosphorsäure wurden tropfenweise zu Suspensionen von Calciumhydroxid gegeben und der pH-Wert des Reaktionsgemisches wurde eingestellt, wobei Lösungen von amorphem Calciumphosphat hergestellt wurden, deren Molverhältnis (Atomverhältnis) von Calcium zu Phosphor 1,30, 1,50 bzw. 1,58 betrug. Jede dieser Lösungen wurde entwässert und getrocknet, um pulverförmiges Calciumphosphat herzustellen, welches dann fein pulverisiert wurde. Jedes



der erhaltenen Pulver wurde mit Wasser vermischt, um Calciumphosphataufschlämmungen A, B und C herzustellen. Gesondert davon wurden Calciumhydrogenphosphat und Calciumcarbonat in einem vorbestimmten Mengenverhältnis miteinander vermischt und das Gemisch wurde zwei Stunden unter Bildung von tertiärem Calciumphosphat bei 1300°C kalziert. Das so erhaltene tertiäre Calciumphosphat wurde mit Wasser vermischt und in eine Kugelmühle (pot mill) gegeben, wo es einen Tag lang pulverisiert wurde. Auf diese Weise wurde die Aufschlämung von tertiärem Calciumphosphat D erhalten.

1 Gew.-Teil Polyoxyäthylen-sorbitan-monolaurat wurde zu 100 Gew.-Teilen jeder der vorstehend erhaltenen Aufschlämung als Schaumbildner zugesetzt. Ein Polyurethan-Schaumstoff mit endlosen Porenkanälen, deren durchschnittliche Querschnittsabmessung 0,5 mm betrug, wurde in jede der Aufschlämmungen eingetaucht. Der Schwamm wurde in jeder Aufschlämung wiederholt zusammengepreßt und expandieren gelassen, um zu ermöglichen, daß die Aufschlämung in die Kanäle eindrang und dort geschäumt wurde. Jeder der mit der jeweiligen Aufschlämung getränkten Schaumstoffe wurde einen Tag lang bei 100°C getrocknet und danach zwei Stunden bei 1100°C gesintert, um durch das Erhitzen das Polyurethan zu zersetzen und gleichzeitig das Calciumphosphat unter Bildung eines porösen Sinterkörpers zu sintern.

Die aus den Aufschlämmungen A, B und C erhaltenen porösen Sinterkörper hatten endlose Poren (durchschnittlicher Porenuerschnitt : 0,35 mm, Porosität : 90 %) und enthielt nur wenige geschlossene Zellen. Durch Aufnahme des Röntgenbeugungsbildes wurde gefunden, daß fast alle Teile der aus den Aufschlämmungen A und B erhaltenen porösen Netzstruktur aus tertiärem Calciumphosphat bestanden und daß mehr als 50 % der aus Aufschlämung C gebildeten porösen Netzstruktur aus tertiärem Calciumphosphat bestand. Jedoch



die aus Aufschlammung D erhaltene poröse Netzstruktur wurde durch das Sintern nicht geschmolzen, wenn sie auch ein ähnliches Aussehen hatte wie die Netzstruktur, die aus den Aufschlämmungen A, B und C erhalten wurden. Die aus Aufschlammung D erhaltene poröse Netzstruktur hatte unzufriedenstellende Festigkeit für praktische Anwendungszwecke und zerbrach beim Anfassen mit den Fingern.

#### Beispiel 2

Eine Lösung von Calciumnitrat wurde mit wässrigem Ammoniak vermischt, um ihren pH-Wert auf 9 einzustellen, wonach Ammoniumphosphat zugesetzt wurde, bis das Atomverhältnis von Calcium zu Phosphor einen Wert von 1,50 erreichte. Das Gemisch wurde entwässert und ausreichend mit Wasser gewaschen, wobei pulverförmiges amorphes Calciumphosphat erhalten wurde, welches dann mit Wasser vermischt wurde, um Aufschlammung A zu bilden. Zu 100 Gew.-Teilen dieser Aufschlammung A wurde 0,5 Gew.-Teil des gleichen Schaumbildners wie in Beispiel 1 zugesetzt, um Aufschlammung B auszubilden.

Ein Schaumstoff aus einem Polyvinyl-Polymeren mit endlosen Porenkanälen, deren durchschnittlicher Querschnitt 0,1 mm betrug, wurde in jede der Aufschlämmungen A und B eingetaucht. Die Schaumstoffe wurden in jeder Aufschlammung wiederholt zusammengepreßt und dann expandieren gelassen, um zu ermöglichen, daß die Aufschlammung in die Kanäle eindrang. Durch die wiederholten Kompressions- und Expansions-Vorgänge wurde die Aufschlammung B in den Kanälen des porösen Körpers aus dem Polyvinyl-Polymeren aufgeschäumt.

Nach der eintägigen Trocknung bei 100°C wurde jeder der mit den Aufschlämmungen A und B getränkten Schaumstoffe (Schwämme) bei 1200°C eine Stunde lang gesintert, um das organische Material zu zersetzen und gleichzeitig die



Teilchen von Calciumphosphat zu sintern. Die Poren des aus Aufschlammung A erhaltenen Sinterkörpers waren aufgrund des Verstopfens durch die Aufschlammung unterbrochen. Im Gegensatz dazu waren die Poren des aus Aufschlammung B erhaltenen Sinterkörpers innerhalb des gesamten porösen Körpers kontinuierlich und dieser Körper bestand praktisch in sämtlichen Bereichen aus tertiärem Calciumphosphat.

### Beispiel 3

Eine 0,5 %ige wässrige Lösung von Saponin wurde auf jeden von mehreren Polyurethan-Schaumstoffen mit endlosen Porenkanälen aufgestrichen, wobei Polyurethan-Schaumstoffe (bzw. Schwämme) verwendet wurden, deren Porenquerschnitte 3,0, 1,5 bzw. 0,4 mm betragen. Außerdem wurde die gleiche Verfahrensweise unter Verwendung von Schaumstoffen aus Polyvinyl-Polymerem mit kontinuierlichen Porenkanälen wiederholt, deren Porenquerschnitte 0,05 bzw. 0,04 mm betragen. Nach dem wiederholten Komprimieren und anschließenden Expandieren der Schaumstoffe, um die Innenwände der Porenkanäle durch den aggregierten Schaum zu bedecken, wurde jeder Schaumstoff mit Hilfe einer Walzenanordnung gequetscht, um überschüssige Saponin-Lösung zu entfernen. Dann wurden diese Schaumstoffe in die in dem vorhergehenden Beispiel 2 hergestellten Aufschlammungen eingetaucht und mit der Aufschlammung getränkt, anschließend durch eine Walzenanordnung geführt, um die überschüssige Aufschlammung zu entfernen, wobei Schaumstoffe aus Polyurethan und dem Polyvinyl-Polymeren erhalten wurden, in denen die Wände der Porenkanäle mit der Aufschlammung imprägniert waren. Diese Schaumstoffe wurden eine Stunde auf 1300°C erhitzt, um das organische Material zu entfernen und gleichzeitig das anorganische Material zu sintern.



Der unter Verwendung des Schaumstoffes aus Vinylpolymerem erhaltene poröse Sinterkörper hatte kontinuierliche Porenkanäle, deren Querschnitt 0,04 mm betrug und schloß unterbrochene Bereiche ein, die den Teilen der Kanäle des organischen Schaumstoffmaterials entsprachen, die wegen der Feinheit der Kanäle nicht mit der Aufschlämmung imprägniert worden sind. Dieser poröse Sinterkörper eignete sich jedoch für einige praktische Anwendungszwecke und zeigte einen durchschnittlichen Querschnitt der Poren von 0,03 mm und eine Porosität von 45 %.

Der poröse Sinterkörper, der unter Verwendung des Polyurethan-Schaumstoffes mit kontinuierlichen Porenkanälen, deren Querschnitt 3,0 mm betrug, erhalten wurde, besaß kontinuierliche bzw. endlose Poren mit einem durchschnittlichen Querschnitt von 2,19 mm und hatte eine Porosität von 98 %. Die Netzstruktur dieses porösen Körpers war schwächer als die mit anderen Proben erhaltenen, wurde jedoch als geeignet für einige Anwendungszwecke angesehen.

Die porösen Sinterkörper, die unter Verwendung der Schaumstoffe aus Polyurethan mit Porenquerschnitten von 1,5 mm bzw. 0,4 mm erhalten wurden und die porösen Sinterkörper, die unter Verwendung des Schaumstoffes aus dem Polyvinyl-Polymeren mit einem Porenquerschnitt von 0,05 mm erhalten wurden, besaßen kontinuierliche bzw. endlose Poren mit durchschnittlichen Porenquerschnitten von 1,01 mm, 0,3 mm bzw. 0,04 mm und hatten Porositäten von 95 %, 90 % bzw. 51 %. Die zuletzt beschriebenen drei porösen Sinterkörper zeigten ausreichende Festigkeit für jeden praktischen Anwendungszweck.

Die vorstehend beschriebenen Beispielen dienen lediglich der Erläuterung der Erfindung; es ist jedoch klar ersichtlich, daß die Erfindung zahlreiche Modifikationen und Abänderungen unterworfen werden kann, die im Rahmen des fachmännischen Könnens liegen.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**